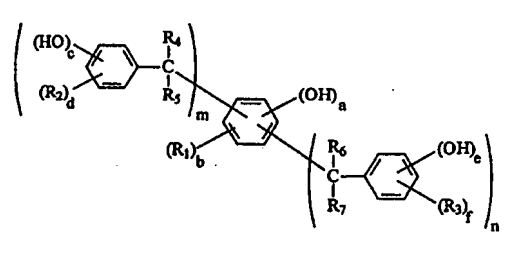
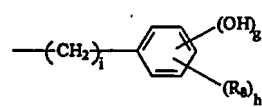




PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 G03F 7/023, 7/004, H01L 21/027</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/34829</p> <p>(43) 国際公開日 2000年6月15日(15.06.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06729</p> <p>(22) 国際出願日 1999年12月1日(01.12.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/351581 1998年12月10日(10.12.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (EP: (AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE); CN KRについてのみ) クラリアント インターナショナル リミテッド (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.)(CH/CH) CH-4132 ムッテンツ1 ロートハウスシュトラッセ61 Muttentz, (CH)</p> <p>(71) 出願人 (日本についてのみ) クラリアント ジャパン株式会社 (CLARIANT (JAPAN) K.K.)(JP/JP) 〒113-8662 東京都文京区本駒込2丁目28番8号 文京グリーンコート センターオフィス9階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 薄田謙二(SUSUKIDA, Kenji)(JP/JP) 西川雅人(NISHIKAWA, Masato)(JP/JP) 〒437-1496 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアント ジャパン株式会社内 Shizuoka, (JP) 荒野明男(ARANO, Akio)(JP/JP) 〒562-0045 大阪府箕面市瀬川2丁目18番8号 第3モンセリバー201号室 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 鎗尾宏紀, 外(KANAO, Hiroki et al.) 〒101-0063 東京都千代田区神田淡路町2丁目10番14号 ばんだいビル むつみ国際特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: POSITIVELY PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 ポジ型感光性樹脂組成物</p> <div style="text-align: center;">  <p>(I)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(II)</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A positively photosensitive resin composition which exhibits high sensitivity and a high resolving power, can form good patterns and attain a high aspect ratio and an excellent throughput in the production, and is reduced in the process dependence of dimensional accuracy. This composition comprises (i) a photosensitive novolac resin prepared either by reacting an alkali-soluble novolac resin freed from low-molecular-weight components by fractionation with an o-naphthoquinonediazide compound or by subjecting a reaction product of an alkali-soluble novolac resin with an o-naphthoquinonediazide compound to fractionation to thereby free the reaction product from low-molecular-weight components and (ii) a low-molecular compound having a phenolic hydroxyl group.</p>		

(57)要約

本発明は、高感度、高解像力で、良好なパターンを形成することができ、高アスペクト比を有するとともに製造時のスループットも優れ、寸法精度のプロセス依存性も小さいポジ型感光性樹脂組成物である。

このポジ型感光性組成物は、(i)分別処理により低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂とオーナフトキノンジアジド化合物との反応生成物またはアルカリ可溶性ノボラック樹脂とオーナフトキノンジアジド化合物との反応生成物を分別処理することにより低分子量成分を除去した分別処理物からなる感光性ノボラック樹脂、および(ii)フェノール性水酸基を有する低分子化合物を含有する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	CW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュー・ジーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

ポジ型感光性樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、新規なポジ型感光性樹脂組成物に関し、さらに詳細には、半導体製造、LCDパネルの液晶表示装置の表示面作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等に好適な、感光性ノボラック樹脂を含有するポジ型感光性樹脂組成物に関する。

10

背景技術

L S I などの半導体集積回路や、LCDパネルの液晶表示装置の表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子の形成あるいは微細加工を行うために、従来から

15 16 フォトリソグラフィ法が用いられている。フォトリソグラフィ法においては、レジストパターンを形成するためにポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物が用いられている。これら感光性樹脂組成物の内、ポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのキノンジアジド化合物を含有する組成物が最も広く用いられている。この

20 組成物は、例えば「ノボラック樹脂／キノンジアジド化合物」として、特公昭54-23570号公報（米国特許第3,666,473号明細書）、特公昭56-30850号公報（米国特許第4,115,128号明細書）、特開昭55-73045号公報、特開昭61-205933号公報、特開昭62-51459号公報等多くの文献に種々の組成の

25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 1860 1861 1862 1863 1864 1865 1866 1867 1868 1869 1870 1871 1872 1873 1874 1875 1876 1877 1878 1879 1880 1881 1882 1883 1884 1885 1886 1887 1888 1889 1890 1891 1892 1893 1894 1895 1896 1897 1898 1899 1900 1901 1902 1903 1904 1905 1906 1907 1908 1909 1910 1911 1912 1913 1914 1915 1916 1917 1918 1919 1920 1921 1922 1923 1924 1925 1926 1927 1928 1929 1930 1931 1932 1933 1934 1935 1936 1937 1938 1939 1940 1941 1942 1943 1944 1945 1946 1947 1948 1949 1950 1951 1952 1953 1954 1955 1956 1957 1958 1959 1960 1961 1962 1963 1964 1965 1966 1967 1968 1969 1970 1971 1972 1973 1974 1975 1976 1977 1978 1979 1980 1981 1982 1983 1984 1985 1986 1987 1988 1989 1990 1991 1992 1993 1994 1995 1996 1997 1998 1999 2000 2001 2002 2003 2004 2005 2006 2007 2008 2009 2010 2011 2012 2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 2026 2027 2028 2029 2030 2031 2032 2033 2034 2035 2036 2037 2038 2039 2040 2041 2042 2043 2044 2045 2046 2047 2048 2049 2050 2051 2052 2053 2054 2055 2056 2057 2058 2059 2060 2061 2062 2063 2064 2065 2066 2067 2068 2069 2070 2071 2072 2073 2074 2075 2076 2077 2078 2079 2080 2081 2082 2083 2084 2085 2086 2087 2088 2089 2090 2091 2092 2093 2094 2095 2096 2097 2098 2099 2100 2101 2102 2103 2104 2105 2106 2107 2108 2109 2110 2111 2112 2113 2114 2115 2116 2117 2118 2119 2120 2121 2122 2123 2124 2125 2126 2127 2128 2129 2130 2131 2132 2133 2134 2135 2136 2137 2138 2139 2140 2141 2142 2143 2144 2145 2146 2147 2148 2149 2150 2151 2152 2153 2154 2155 2156 2157 2158 2159 2160 2161 2162 2163 2164 2165 2166 2167 2168 2169 2170 2171 2172 2173 2174 2175 2176 2177 2178 2179 2180 2181 2182 2183 2184 2185 2186 2187 2188 2189 2190 2191 2192 2193 2194 2195 2196 2197 2198 2199 2200 2201 2202 2203 2204 2205 2206 2207 2208 2209 2210 2211 2212 2213 2214 2215 2216 2217 2218 2219 2220 2221 2222 2223 2224 2225 2226 2227 2228 2229 2230 2231 2232 2233 2234 2235 2236 2237 2238 2239 2240 2241 2242 2243 2244 2245 2246 2247 2248 2249 2250 2251 2252 2253 2254 2255 2256 2257 2258 2259 2260 2261 2262 2263 2264 2265 2266 2267 2268 2269 2270 2271 2272 2273 2274 2275 2276 2277 2278 2279 2280 2281 2282 2283 2284 2285 2286 2287 2288 2289 2290 2291 2292 2293 2294 2295 2296 2297 2298 2299 2300 2301 2302 2303 2304 2305 2306 2307 2308 2309 2310 2311 2312 2313 2314 2315 2316 2317 2318 2319 2320 2321 2322 2323 2324 2325 2326 2327 2328 2329 2330 2331 2332 2333 2334 2335 2336 2337 2338 2339 2340 2341 2342 2343 2344 2345 2346 2347 2348 2349 2350 2351 2352 2353 2354 2355 2356 2357 2358 2359 2360 2361 2362 2363 2364 2365 2366 2367 2368 2369 2370 2371 2372 2373 2374 2375 2376 2377 2378 2379 2380 2381 2382 2383 2384 2385 2386 2387 2388 2389 2390 2391 2392 2393 2394 2395 2396 2397 2398 2399 2400 2401 2402 2403 2404 2405 2406 2407 2408 2409 2410 2411 2412 2413 2414 2415 2416 2417 2418 2419 2420 2421 2422 2423 2424 2425 2426 2427 2428 2429 2430 2431 2432 2433 2434 2435 2436 2437 2438 2439 2440 2441 2442 2443 2444 2445 2446 2447 2448 2449 2450 2451 2452 2453 2454 2455 2456 2457 2458 2459 2460 2461 2462 2463 2464 2465 2466 2467 2468 2469 2470 2471 2472 2473 2474 2475 2476 2477 2478 2479 2480 2481 2482 2483 2484 2485 2486 2487 2488 2489 2490 2491 2492 2493 2494 2495 2496 2497 2498 2499 2500 2501 2502 2503 2504 2505 2506 2507 2508 2509 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 2560 2561 2562 2563 2564 2565 2566 2567 2568

までノボラック樹脂および感光剤の両面から研究開発が行われてきた。
ノボラック樹脂の観点からは、新しい樹脂の開発は勿論であるが、従来
知られた樹脂の物性などを改善することにより、優れた特性を有する感
光性樹脂組成物を得ることもなされている。例えば、特開昭60-14
5 0235号公報、特開平1-105243号公報には、ノボラック樹脂
に、ある特有の分子量分布をもたせることにより、また特開昭60-9
7347号公報、特開昭60-189739号公報、特許第25903
42号公報には、低分子量成分を分別除去したノボラック樹脂を用いる
ことにより優れた特性を有する感光性樹脂組成物を提供する技術が開示
10 されている。

これまでの種々の技術開発により、数多くのキノンジアジド化合物含
有ポジ型感光性樹脂組成物が実用化されるとともに、今までの研究開発
により感光性樹脂膜厚と解像線幅のアスペクト比もおよそ5:1にまで
改善されてきている。

15 一方、半導体素子の集積回路の集積度は、年々高まっており、半導体
素子等の製造においては、サブミクロン以下の線幅のパターンの加工が
要求されるようになってきている。特にこのような超微細な加工が要求
される用途においては、解像力はもとより、良好なパターンの再現性も
求められ、さらには製造コストの面から、製造時のスループット（単位
20 時間当たりの収量）を向上させることも求められている。このため感光
性樹脂組成物の高感度化、寸法精度のプロセス依存性が小さいことも重
要な条件となっている。しかし、従来知られた感光性樹脂組成物は、い
ずれもこれら全ての条件を同時に満たすものはなく、問題があった。

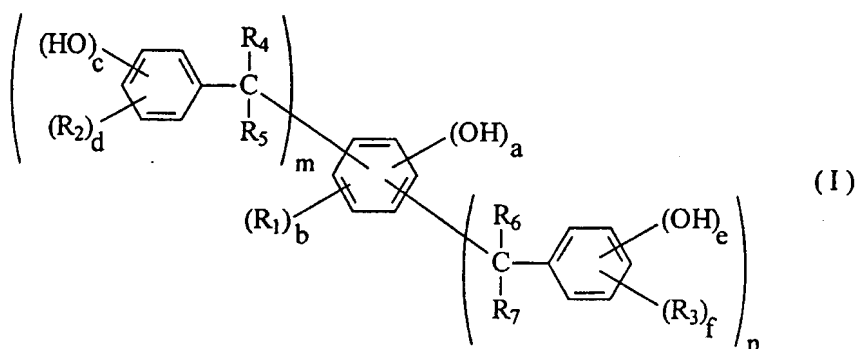
本発明は、これら従来から要望されていた全ての特性を同時に満たす
25 感光性樹脂組成物を提供すること、すなわち、高感度、高解像力で、良
好なパターンを形成することができ、高アスペクト比を有するとともに

製造時のスループットも優れ、寸法精度のプロセス依存性も小さい感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

発明の開示

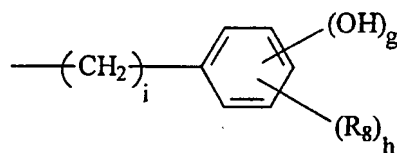
- 5 本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、特定の感光性ノボラック樹脂と特定の溶解抑制剤とを含有するポジ型感光性樹脂組成物を用いることにより上記目的を達成することができることを見出し、本発明を成したものである。

- すなわち、本発明は、(i) 低分子量成分が分別処理により除去されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂と *o*-ナフトキノンジアジド化合物との反応生成物またはアルカリ可溶性ノボラック樹脂と *o*-ナフトキノンジアジド化合物との反応生成物を分別処理することにより低分子量成分を除去して得た分別処理物からなる感光性ノボラック樹脂と、(ii) 下記一般式 (I) で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化合物からなる溶解抑制剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。



- (式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、各々独立して、
20 H 、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、シクロヘキシ

ル基、または式：



で表される基を表し、 R_g はH、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ の
 アルコキシ基またはシクロヘキシル基を表し、 m および n は、各々、0
 5、1または2であり、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g および h は、 $a + b \leq 5$ 、 $c + d \leq 5$ 、 $e + f \leq 5$ 、 $g + h \leq 5$ を満たす0または1～5の
 整数であり、 i は0、1または2である。)

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の感光性ノボラック樹脂を製造するための原料として用いられ
 10 る、低分子量成分が分別処理により除去されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール類の少なくとも1種とホルマリンなどのアルデヒド類とを重縮合することによって得られるノボラック型のフェノール樹脂を分別処理して、低分子量成分を除去することにより製造される。

このアルカリ可溶性ノボラック樹脂を製造するために用いられるフェ
 15 ノール類としては、例えばo-クレゾール、p-クレゾールおよびm-クレゾールなどのクレゾール類、3, 5-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 3-キシレノール、3, 4-キシレノールなどのキシレノール類、2, 3, 4-トリメチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2, 4, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリ
 20 メチルフェノールなどのトリメチルフェノール類、2-t-ブチルフェノール、3-t-ブチルフェノール、4-t-ブチルフェノールなどのt-ブチルフェノール類、2-メトキシフェノール、3-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、2, 3-ジメトキシフェノール、2

、5-ジメトキシフェノール、3, 5-ジメトキシフェノールなどのメ
トキシフェノール類、2-エチルフェノール、3-エチルフェノール、
4-エチルフェノール、2, 3-ジエチルフェノール、3, 5-ジエチ
ルフェノール、2, 3, 5-トリエチルフェノール、3, 4, 5-トリ
5 エチルフェノールなどのエチルフェノール類、o-クロロフェノール、
m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2, 3-ジクロロフェ
ノールなどのクロロフェノール類、レゾルシノール、2-メチルレゾル
シノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノールなど
のレゾルシノール類、5-メチルカテコールなどのカテコール類、5-
10 メチルピロガロールなどのピロガロール類、ビスフェノールA、B、C
、D、E、Fなどのビスフェノール類、2, 6-ジメチロール-p-ク
レゾールなどのメチロール化クレゾール類、 α -ナフトール、 β -ナフ
トールなどのナフトール類などを挙げることができる。これらは単独で
または複数種の混合物として用いられる。

15 また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、サリチルアルデヒド
、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒド
ロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、こ
れらは単独でまたは複数種の混合物として用いられる。

これらフェノール類の少なくとも1種とホルマリンなどのアルデヒド
20 類との重縮合は、例えば蔞酸を触媒として用いる従来周知あるいは公知
の方法により行われる。この重縮合反応により得られたノボラック樹脂
中の低分子量成分を除去する分別処理方法としては、公知の任意の方法
を採用することができる。分別処理方法としては、例えば、異なる溶解
性を有する2種の溶剤中でノボラック樹脂を分別する液-液分別法や、
25 低分子量成分を遠心分離により除去する方法等を挙げることができる。
また、ノボラック樹脂の低分子量成分の除去は、アルカリ可溶性ノボラ

ック樹脂と α -ナフトキノンジアジド化合物を反応させた後で行ってもよいが、これらを反応させる前に実施する方が、分別処理時の加熱によって感光剤が失活する恐れがないためおよび安全上好ましい。なお、反応物の分別処理は、ノボラック樹脂の分別処理と同様の方法により可能

5 である。

本件発明における低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、以下の「ノボラック樹脂の溶解速度の測定法」で測定される、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対するノボラック樹脂の溶解速度が、 $10 \sim 180 \text{ \AA} / \text{sec}$ であることが必要で、
10 $20 \sim 150 \text{ \AA} / \text{sec}$ であることが好ましい。溶解速度が、 $10 \text{ \AA} / \text{sec}$ 未満の場合は、低感度化、溶解残りの原因となり、また十分な解像性が得られないし、溶解速度が、 $180 \text{ \AA} / \text{sec}$ より大きいときは現像後の膜減りが大きく良好なパターンを得ることが難しい。

(ノボラック樹脂の溶解速度の測定法)

15 ノボラック樹脂20gを80gのエチルラクトート/ n -ブチルアセテート(85/15)混合溶媒に溶解した後、 $0.5 \mu\text{m}$ のテフロンフィルターでろ過し、得られた樹脂溶液をリソテックジャパン社製スピナーコーター(LARC ULTIMA-1000)により、HMDS処理した4インチシリコンウェハーに、 100°C 、90秒間ホットプレート
20 にてベークした後、約 $1 \mu\text{m}$ の樹脂膜が得られるよう塗布する。 100°C 、90秒間ホットプレートにてベークした後、膜厚を大日本スクリーン社製膜厚測定装置(ラムダエース)にて正確に測定する。次いで、得られたシリコンウェハーを 23°C に保持されたクラリアントジャパン社製アルカリ現像液(AZ[®] 300MIFデペロツパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)に浸漬し、ウェハー上の
25 樹脂膜が完全に溶解する時間を測定し、膜圧と溶解時間からノボラック

樹脂の溶解速度を算出する。

一方、本発明の感光性ノボラック樹脂を製造するための原料として用いられる α -ナフトキノンジアジド化合物は、従来感光性樹脂組成物の感光剤としてあるいは感光剤を製造するために用いることが知られ、ノボラック樹脂と反応した後においてもその感光性を保持するものであれば何れのものでもよい。このような α -ナフトキノンジアジド化合物としては、例えば 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸クロリドなどの 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライド類を挙げることができる。これら α -ナフトキノンジアジド化合物は、単独で用いることもできるし、2 種以上を混合して用いることもできる。本発明の感光性ノボラック樹脂は、単一の感光性ノボラック樹脂であってもよいし、2 種以上の感光性ノボラック樹脂の混合物であってもよい。感光性ノボラック樹脂が 2 種以上の感光性ノボラック樹脂の混合物である場合、ノボラック樹脂と各単一の α -ナフトキノンジアジド化合物とを反応させ、その後これら 2 種以上の感光性ノボラック樹脂を混合して製造してもよいし、あるいは前もって混合した α -ナフトキノンジアジド化合物をノボラック樹脂と反応させて製造してもよいが、各々単独にノボラック樹脂と反応させた後に混合したものが好ましい。本発明において好ましく用いられる α -ナフトキノンジアジド化合物は、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド単独もしくは 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリドと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリドとの組み合わせである。

アルカリ可溶性ノボラック樹脂と α -ナフトキノンジアジド化合物と

の反応は、例えばアルカリ可溶性ノボラック樹脂と α -ナフトキノンジ
アジドスルホン酸クロリドとを溶剤に溶解し、この溶液に有機アミン溶
液を滴下する方法など従来公知の何れの方法によってもよい。本発明の
感光性ノボラック樹脂は、低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノ
5 ボラック樹脂に対する α -ナフトキノンジアジド化合物の反応置換率が
、該ノボラック樹脂の水酸基の水素原子に対して、3～25モル%であ
るものが好ましく、さらには4～15モル%であるものがより好ましい
。反応置換率が3モル%未満では、目的とする解像性が得られ難くなり
、また25モル%より多い場合には、ポジ型パターンに現像残りが生じ
10 る傾向が強くなるからである。

また、本発明の感光性樹脂組成物の溶解抑止剤として用いられる、
上記一般式(1)で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化合物
としては、例えば、4, 4', 4''-メチリジントリスフェノール、2,
6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)メチル]-4-メ
15 チルフェノール、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェ
ニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、
4, 4', 4''-エチリジントリスフェノール、4-[ビス(4-ヒド
ロキシフェニル)メチル]-2-エトキシフェノール、4, 4'-
[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3-ジメチルフェ
20 ノール]、4, 4'-[(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2
、6-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)
メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、2, 2'-[(2-ヒ
ドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、
2, 2'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジ
25 メチルフェノール]、4, 4'-[(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メ
チレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4-[ビス(3

ーシクロヘキシルー４ーヒドロキシー６ーメチルフェニル)メチル]ー
 １，２ーベンゼンジオール、４，６ービス[(３，５ージメチルー４ー
 ヒドロキシフェニル)メチル]ー１，２，３ーベンゼントリオール、４
 ，４'ー[(２ーヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[３ーメチルフ
 5 エノール]、４，４'，４''ー(３ーメチルー１ープロパニルー３ーイリ
 ジン)トリスフェノール、４，４'，４''，４'''ー(１，４ーフェニレ
 ンジメチリジン)テトラキスフェノール、２，４，６ートリス[(３，
 ５ージメチルー４ーヒドロキシフェニル)メチル]ー１，３ーベンゼン
 ジオール、２，４，６ートリス[(３，５ージメチルー２ーヒドロキシ
 10 フェニル)メチル]ー１，３ーベンゼンジオール、４，４'ー[１ー
 [４ー[１ー[４ーヒドロキシー３，５ービス[(ヒドロキシー３ーメ
 チルフェニル)メチル]フェニル]ー１ーメチルエチル]フェニル]エ
 チリデン]ビス[２，６ービス(ヒドロキシー３ーメチルフェニル)メ
 チル]フェノールなどを挙げることができる。これらのフェノール性水
 15 酸基を有する低分子化合物は、感光性ノボラック樹脂１００重量部に対
 して通常２～２０重量部、好ましくは５～１５重量部用いられる。

本発明の感光性ノボラック樹脂およびフェノール性水酸基を有する低
 分子化合物である溶解抑止剤は、溶剤に溶解されてポジ型感光性樹脂組
 成物とされる。これら成分を溶解させる溶剤としては、エチレングリコ
 20 ールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等の
 エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノ
 メチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルア
 セテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、
 プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノ
 25 エチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プ
 ロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコ

ールモノエチルエーテルアセテート等のブピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類などが挙げられる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上の混合物として用いられる。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、必要に応じ、キノンジアジド基を含む感光剤を配合することができる。これらの感光剤は、ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドやベンゾキノンジアジドスルホン酸クロリドと、これら酸クロリドと縮合反応可能な官能基を有する低分子化合物または高分子化合物とを反応させることによって得られる。この酸クロリドと縮合可能な官能基としては、水酸基、アミノ基などが挙げられるが、特に水酸基が好適である。水酸基を含む化合物としては、例えば、

15 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 1041 1042 1043 1044 1045 1046 1047 1048 1049 1050 1051 1052 1053 1054 1055 1056 1057 1058 1059 1060 1061 1062 1063 1064 1065 1066 1067 1068 1069 1070 1071 1072 1073 1074 1075 1076 1077 1078 1079 1080 1081 1082 1083 1084 1085 1086 1087 1088 1089 1090 1091 1092 1093 1094 1095 1096 1097 1098 1099 1100 1101 1102 1103 1104 1105 1106 1107 1108 1109 1110 1111 1112 1113 1114 1115 1116 1117 1118 1119 1120 1121 1122 1123 1124 1125 1126 1127 1128 1129 1130 1131 1132 1133 1134 1135 1136 1137 1138 1139 1140 1141 1142 1143 1144 1145 1146 1147 1148 1149 1150 1151 1152 1153 1154 1155 1156 1157 1158 1159 1160 1161 1162 1163 1164 1165 1166 1167 1168 1169 1170 1171 1172 1173 1174 1175 1176 1177 1178 1179 1180 1181 1182 1183 1184 1185 1186 1187 1188 1189 1190 1191 1192 1193 1194 1195 1196 1197 1198 1199 1200 1201 1202 1203 1204 1205 1206 1207 1208 1209 1210 1211 1212 1213 1214 1215 1216 1217 1218 1219 1220 1221 1222 1223 1224 1225 1226 1227 1228 1229 1230 1231 1232 1233 1234 1235 1236 1237 1238 1239 1240 1241 1242 1243 1244 1245 1246 1247 1248 1249 1250 1251 1252 1253 1254 1255 1256 1257 1258 1259 1260 1261 1262 1263 1264 1265 1266 1267 1268 1269 1270 1271 1272 1273 1274 1275 1276 1277 1278 1279 1280 1281 1282 1283 1284 1285 1286 1287 1288 1289 1290 1291 1292 1293 1294 1295 1296 1297 1298 1299 1300 1301 1302 1303 1304 1305 1306 1307 1308 1309 1310 1311 1312 1313 1314 1315 1316 1317 1318 1319 1320 1321 1322 1323 1324 1325 1326 1327 1328 1329 1330 1331 1332 1333 1334 1335 1336 1337 1338 1339 1340 1341 1342 1343 1344 1345 1346 1347 1348 1349 1350 1351 1352 1353 1354 1355 1356 1357 1358 1359 1360 1361 1362 1363 1364 1365 1366 1367 1368 1369 1370 1371 1372 1373 1374 1375 1376 1377 1378 1379 1380 1381 1382 1383 1384 1385 1386 1387 1388 1389 1390 1391 1392 1393 1394 1395 1396 1397 1398 1399 1400 1401 1402 1403 1404 1405 1406 1407 1408 1409 1410 1411 1412 1413 1414 1415 1416 1417 1418 1419 1420 1421 1422 1423 1424 1425 1426 1427 1428 1429 1430 1431 1432 1433 1434 1435 1436 1437 1438 1439 1440 1441 1442 1443 1444 1445 1446 1447 1448 1449 1450 1451 1452 1453 1454 1455 1456 1457 1458 1459 1460 1461 1462 1463 1464 1465 1466 1467 1468 1469 1470 1471 1472 1473 1474 1475 1476 1477 1478 1479 1480 1481 1482 1483 1484 1485 1486 1487 1488 1489 1490 1491 1492 1493 1494 1495 1496 1497 1498 1499 1500 1501 1502 1503 1504 1505 1506 1507 1508 1509 1510 1511 1512 1513 1514 1515 1516 1517 1518 1519 1520 1521 1522 1523 1524 1525 1526 1527 1528 1529 1530 1531 1532 1533 1534 1535 1536 1537 1538 1539 1540 1541 1542 1543 1544 1545 1546 1547 1548 1549 1550 1551 1552 1553 1554 1555 1556 1557 1558 1559 1560 1561 1562 1563 1564 1565 1566 1567 1568 1569 1570 1571 1572 1573 1574 1575 1576 1577 1578 1579 1580 1581 1582 1583 1584 1585 1586 1587 1588 1589 1590 1591 1592 1593 1594 1595 1596 1597 1598 1599 1600 1601 1602 1603 1604 1605 1606 1607 1608 1609 1610 1611 1612 1613 1614 1615 1616 1617 1618 1619 1620 1621 1622 1623 1624 1625 1626 1627 1628 1629 1630 1631 1632 1633 1634 1635 1636 1637 1638 1639 1640 1641 1642 1643 1644 1645 1646 1647 1648 1649 1650 1651 1652 1653 1654 1655 1656 1657 1658 1659 1660 1661 1662 1663 1664 1665 1666 1667 1668 1669 1670 1671 1672 1673 1674 1675 1676 1677 1678 1679 1680 1681 1682 1683 1684 1685 1686 1687 1688 1689 1690 1691 1692 1693 1694 1695 1696 1697 1698 1699 1700 1701 1702 1703 1704 1705 1706 1707 1708 1709 1710 1711 1712 1713 1714 1715 1716 1717 1718 1719 1720 1721 1722 1723 1724 1725 1726 1727 1728 1729 1730 1731 1732 1733 1734 1735 1736 1737 1738 1739 1740 1741 1742 1743 1744 1745 1746 1747 1748 1749 1750 1751 1752 1753 1754 1755 1756 1757 1758 1759 1760 1761 1762 1763 1764 1765 1766 1767 1768 1769 1770 1771 1772 1773 1774 1775 1776 1777 1778 1779 1780 1781 1782 1783 1784 1785 1786 1787 1788 1789 1790 1791 1792 1793 1794 1795 1796 1797 1798 1799 1800 1801 1802 1803 1804 1805 1806 1807 1808 1809 1810 1811 1812 1813 1814 1815 1816 1817 1818 1819 1820 1821 1822 1823 1824 1825 1826 1827 1828 1829 1830 1831 1832 1833 1834 1835 1836 1837 1838 1839 1840 1841 1842 1843 1844 1845 1846 1847 1848 1849 1850 1851 1852 1853 1854 1855 1856 1857 1858 1859 186

等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組合わせてもよい。

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じ従来感光性樹脂組成物の添加剤として用いられている、染料、接着助剤、界面活性剤等を配合することができる。染料としては、例えばメチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、接着助剤としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、 ϵ -ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、シラン等が、界面活性剤としては、例えばポリプロピレングリコールまたはポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリグリコール類およびその誘導体等の非イオン系界面活性剤、例えばフロラード（商品名、住友3M社製）、メガファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、スルフロン（商品名、旭硝子社製）等のフッ素含有界面活性剤、例えばKP341（商品名、信越化学工業社製）等の有機シロキサン界面活性剤が挙げられる。

さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、TiN、SiN、SiONなどの無機反射防止膜や、AZ[®] BARLi、AZ[®] BARLi II（何れもクラリアントジャパン社製）などの有機反射防止膜と組み合わせて用いることもできる。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、例えば反射防止膜が設けられたシリコンウエハー等の基板上に、スピコートなどにより塗布され、感光性樹脂組成物が塗布された基板はベーキングされて基板上に感光性樹脂膜が形成される。この感光性樹脂膜が形成された基板は、紫外線、遠紫外線、X線、電子線などの放射線により露光された後、アルカリ性現像剤によって現像されて、高解像で、パターン形状の良好なレジストパターンが形成される。

図面の簡単な説明

第1図は、合成例1で製造されたノボラック樹脂AのGPCチャート図である。また第2図は、ノボラック樹脂Aを分別処理して得られたノボラック樹脂BのGPCチャート図である。

5

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明をその実施例をもって具体的に説明するが、本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

合成例1 ノボラック樹脂の合成および分別処理

- 10 m-クレゾール80g、p-クレゾール120g、37%ホルマリン水溶液112gおよび蔞酸0.32gを、攪拌機、コンデンサーおよび温度計を付した1リットルのセパラブルフラスコに仕込み、攪拌しながら100℃まで昇温し、16時間反応させた。その後温度を200℃まで上げ、徐々に1mmHgまで減圧して、水、未反応のクレゾールモノ
- 15 マー、ホルムアルデヒドおよび蔞酸等を除去した。その後熔融したノボラック樹脂をフラスコより取り出し、室温まで冷まして、反応生成物を固化、回収した。得られたノボラック樹脂Aの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。測定結果を図1に示す。ノボラック樹脂Aのポリスチレン換算重量平均分子量は6,8
- 20 00、分散度（ M_w/M_n ）は10.5、ダイマー、トリマー、テトラマーの含有率はそれぞれ12.1%、4.2%、4.5%であった。また、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度は199Å/secであった。

- 次に、このノボラック樹脂A100gをメタノール234gに完全に
- 25 溶解させた後、これに純水83.5gを攪拌しながら徐々に加えた。10分間攪拌後、更に純水83.5gを攪拌しながら徐々に加えた。攪拌

中得られた沈殿物をろ過により取り出した。更に、このメタノール溶解、純水洗浄およびろ過を繰り返し行い、白色の樹脂分を得た。この樹脂分を40℃に加熱し、減圧下で48時間乾燥させてノボラック樹脂Bを得た。ノボラック樹脂Bの分子量をGPCにより測定した。測定の結果を図2に示す。ノボラック樹脂Bのポリスチレン換算重量平均分子量は8,000、分散度は7.9、ダイマー、トリマー、テトラマーの含有率はそれぞれ7.1%、2.2%、3.3%であった。また、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に対する溶解速度は40Å/secであった。

10 なお、GPC測定は次のように行った。

カラムとして、昭和電工社製GPCカラム(KF-804 1本、KF-802 2本、KF-801 1本)を用い、流量1.0ml/分、移動相に液体クロマトグラフィー用テトラヒドロフラン(THF)、カラム温度40℃にて測定した。

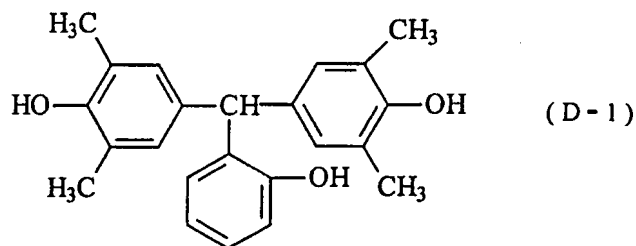
15 合成例2 感光性ノボラック樹脂の合成

攪拌機、滴下ロートおよび温度計を付した1リットルの3つ口セパラルフラスコに、合成例1で調製した分別ノボラック樹脂B60g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロライド6.71g、アセトン250gを仕込み、攪拌して完全に溶解させた。次にフラスコをアイスバスに浸し、フラスコの内容物を15℃に調整した後、アイスバスを取り除いた。次にアセトン25mlにトリエチルアミン3.83mlを溶解し、滴下ロートに仕込んだ後、これを1時間かけてフラスコ中へ滴下した。更に10分間攪拌した後、フラスコ内容物をろ過し、トリエチルアミン塩酸塩を除去した。次いで、ろ液を0.1N塩酸水溶液4000ml中へ攪拌しながら徐々に滴下し、析出物を得た。この析出物を水洗、ろ過した後、40℃減圧下で42時間乾燥して、感光性ノボ

ラック樹脂 C を得た。

実施例 1

感光性ノボラック樹脂 C 45 g、溶解抑止剤として下記式 (D-1) で示される低分子化合物 5 g、界面活性剤メガファック R-08 (大日本インキ化学工業社製) 0.05 g を、エチルラクトート/n-ブチルアセテート (85/15) 混合溶媒 80 g に溶解した。この溶液を 0.5 μm のテフロンフィルターでろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物 1 を得た。



上記で得られたポジ型感光性樹脂組成物 1 を、下記「感光性樹脂組成物の評価」にしたがって、感度、解像度、パターン形状、スカム形成性、マイクログルービング特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

(感光性樹脂組成物の評価)

塗布装置としてリソテックジャパン社製スピコーター (LARC ULTIMA-1000) を用い、感光性樹脂組成物を HMDS 処理した 4 インチシリコンウエハーに、110℃、120 秒間ホットプレートにてプリベークを行った後、約 6 μm のレジスト膜が得られるように塗布する。塗布後、110℃、120 秒間ホットプレートにてプリベークを行い、形成された感光性樹脂膜の膜厚を大日本スクリーン社製膜厚測定装置 (ラムダエース) にて測定し、このシリコンウエハーを 365 nm の露光波長を有する縮小投影露光装置 (日立製作所社製、LD-5015 i CW、NA=0.50) を用いて露光量を段階的に変化させて露

光する。露光後クラリアントジャパン社製アルカリ現像液（AZ[®] 300MIFデベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）を用い、23℃の条件下で5分間浸漬現像してポジのレジストパターンを得る。この結果から、以下の評価基準により、感度、解像度、パターン形状、スカム形成性、マイクログルービング特性の評価を行う。

（1）感度

0.80 μ mの孤立スペースがレチクル設計通りに形成できる露光エネルギー。

10 （2）解像度

上記露光量にて解像される最小パターン寸法。

（3）パターン形状

レジストパターンが形成されたウェハー上の孤立スペースの断面形状を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、膜減りが無く、かつ孤立スペースのボトム寸法に対して基板からレジスト膜厚の2/3の高さでのパターン寸法の増加率が+10%未満であるものを○、同+10%以上15%未満を△、同+15%以上または膜減りがあるものを×とする。

（4）スカム

20 限界解像度における孤立パターン形状を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、基板上およびレジストパターンとの界面に現像残りが見られないものを○、現像残りが見られるものを×とする。

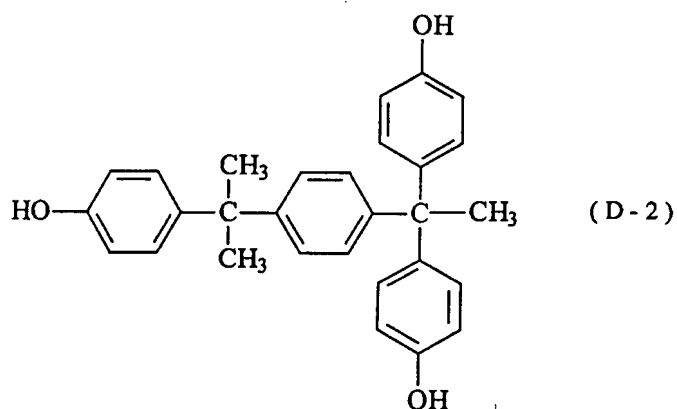
（5）マイクログルービング

25 限界解像度における孤立スペースパターン形状を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、レジストパターンと基板との界面でパターンの食い込みが見られないものを○、パターンの食い込みが見られるもの

を×とする。

実施例 2

溶解抑止剤として式 (D-1) で示される低分子化合物に替えて、下記式 (D-2) で示される低分子化合物を用いる以外は実施例 1 と同様にして、ポジ型感光性樹脂組成物 2 を得た。



実施例 1 と同様の方法で、ポジ型感光性樹脂組成物 2 の感度、解像度、パターン形状、スカム形成性、マイクログルーピング特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

10 比較例 1

分別処理を施した感光性ノボラック樹脂 C 50 g、界面活性剤メガファック R-08 (大日本インキ化学工業社製) 0.05 g をエチルラクトート/ブチルアセテート (85/15) 混合溶媒 80 g に溶解した。この溶液を 0.5 μm のテフロンフィルターでろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物 3 を得た。実施例 1 と同様の方法で、ポジ型感光性樹脂組成物 3 の感度、解像度、パターン形状、スカム形成性、マイクログルーピング特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 2

分別処理前のノボラック樹脂 A を用い、感光性ノボラック樹脂 C の合成と同様の方法により、感光性ノボラック樹脂 E を得た。得られた感光性ノボラック樹脂 E 50 g、界面活性剤メガファック R-08（大日本インキ化学工業社製）0.05 g をエチルラクトート／ブチルアセテート（85／15）混合溶媒 80 g に溶解した。この溶液を 0.5 μm のテフロンフィルターでろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物 4 を得た。実施例 1 と同様の方法で、ポジ型感光性樹脂組成物 4 の感度、解像度、パターン形状、スカム形成性、マイクログルーピング特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

10 比較例 3

感光性ノボラック樹脂 E 45 g、溶解抑止剤として式（D-1）で示される低分子化合物 5 g、界面活性剤メガファック R-08（大日本インキ化学工業社製）0.05 g をエチルラクトート／ブチルアセテート（85／15）混合溶媒 80 g に溶解した。この溶液を 0.5 μm のテフロンフィルターでろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物 5 を得た。実施例 1 と同様の方法で、ポジ型感光性樹脂組成物 5 の感度、解像度、パターン形状、スカム形成性、マイクログルーピング特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

表 1

	感光性ノボラック樹脂		低分子フェノール化合物		感度 (mJ/cm^2)	解像度 (μm)	パターン 形状	スカム	マイクロ グルーピング
	種類	添加量	種類	添加量					
実施例 1	C	90	D-1	10	620	0.55	○	○	○
実施例 2	C	90	D-2	10	585	0.55	○	○	○
比較例 1	C	100	-	-	920	0.80	×	×	×
比較例 2	E	100	-	-	730	0.60	○	×	×
比較例 3	E	90	D-1	10	530	0.70	△	×	×

表 1 から明らかなように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、感度

、解像度に優れ、パターン形状も良好で、スカムの形成もなく、またマイクログルーピング特性も優れていることが分かる。

発明の効果

- 5 以上詳述したように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、高感度、高解像力で、良好な形状を有するパターンを形成することができ、高アスペクト比を有するとともに製造時のスループットも優れ、寸法精度のプロセス依存性も小さいため、今後さらに微細化が進行すると考えられる半導体素子の製造あるいはLCDパネルの液晶表示装置の表示面の作成、サーマルヘッドの回路基板の製造等のレジスト材料として極めて有用である。
- 10

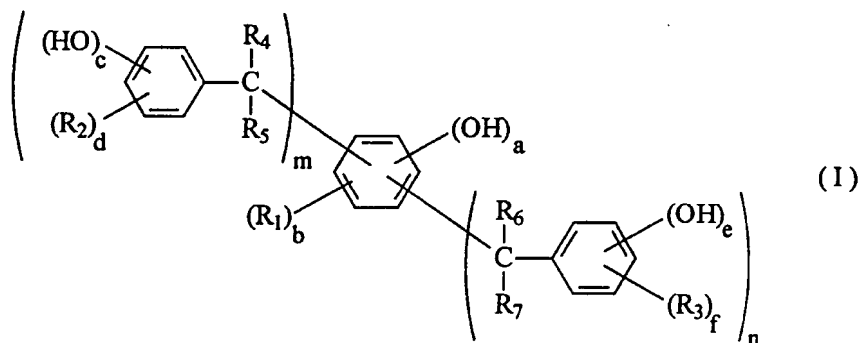
産業上の利用可能性

- 15 以上述べたように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、半導体素子の製造、LCDパネルの液晶表示装置の表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等の際のフォトリソ材料として好適に用いられる。

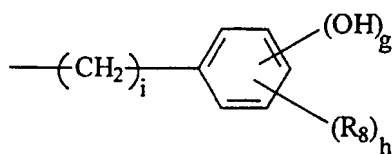
請 求 の 範 囲

1. (i) 分別処理により低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノボラック樹脂と α -ナフトキノンジアジド化合物との反応生成物または
- 5 アルカリ可溶性ノボラック樹脂と α -ナフトキノンジアジド化合物との反応生成物を分別処理することにより低分子量成分を除去して得た分別処理物からなる感光性ノボラック樹脂、および(ii) 下記一般式(I)で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

10



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 および R_7 は、各々独立して、 H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、シクロヘキシル基、または式：



15

で表される基を表し、 R_8 は H 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基またはシクロヘキシル基を表し、 m および n は、各々、0

、1または2であり、a、b、c、d、e、f、gおよびhは、 $a + b \leq 5$ 、 $c + d \leq 5$ 、 $e + f \leq 5$ 、 $g + h \leq 5$ を満たす0または1～5の整数であり、iは0、1または2である。)

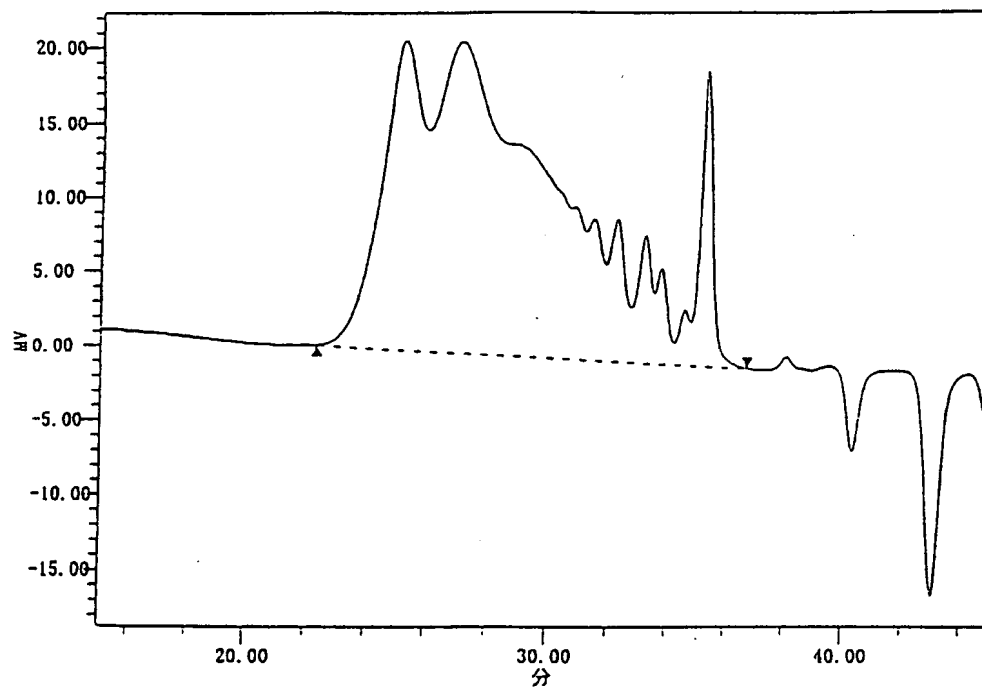
2. 上記分別処理により低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノボ
5 ラック樹脂の2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に
対する溶解速度が、 $10 \sim 180 \text{ Å/sec}$ であることを特徴とする請
求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

3. 上記分別処理により低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノボ
10 ラック樹脂は、3,000～15,000のポリスチレン換算重量平均
分子量を有し、また感光性ノボラック樹脂は、該アルカリ可溶性ノボラ
ック樹脂の水酸基の水素原子に対する α -ナフトキノンジアジド化合物
の反応置換率が、3～25モル%であることを特徴とする請求項1記載
のポジ型感光性樹脂組成物。

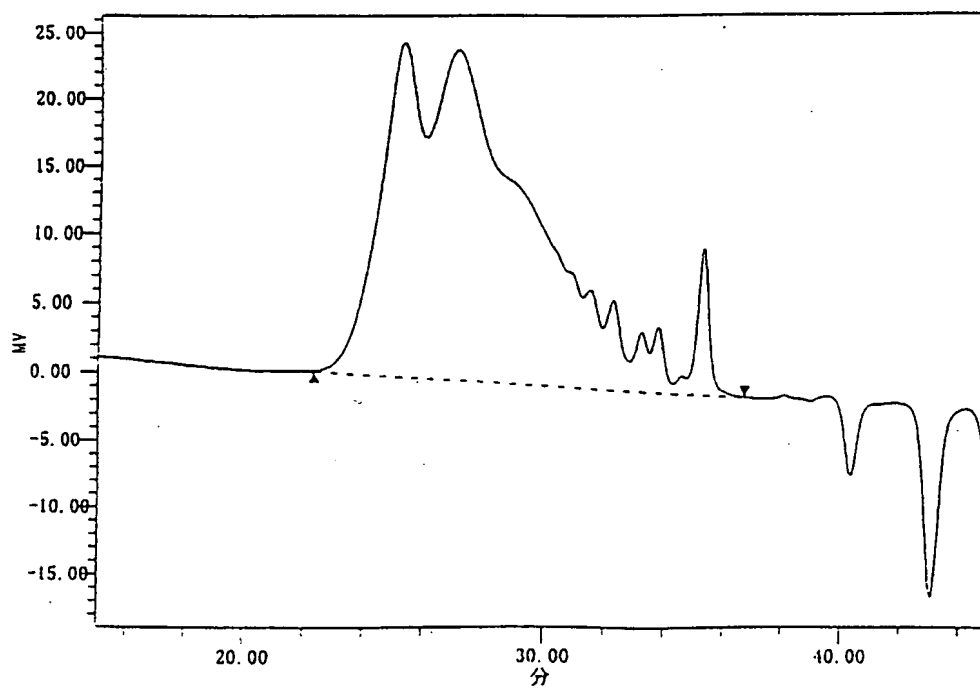
4. 上記一般式(I)で表されるフェノール性水酸基を有する低分子化
15 合物が、分別処理により低分子量成分が除去されたアルカリ可溶性ノボ
ラック樹脂100重量部に対して、0.5～20重量部含有される請求
項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

1/1

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/023, G03F7/004, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/00-7/42, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 62-160444, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 16 July, 1987 (16.07.87), Claims; example of compound on the pages 5-6; working examples (Family: none)	1-4
Y	JP, 6-67418, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 11 March, 1994 (11.03.94), Claims; Par. Nos. [0028], [0039] - [0042] (Family: none)	1-4
Y	JP, 8-129255, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 May, 1996 (21.05.96), Claims; Par. No. [0056] & US, 5629128, A & EP, 710886, A & DE, 69510888 E	1-4
Y	JP, 10-69077, A (Shin Etsu Chem. Co., Ltd.), 10 March, 1998 (10.03.98), Claims (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 February, 2000 (29.02.00)

Date of mailing of the international search report

21 March, 2000 (21.03.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ G03F 7/023, G03F 7/004, H01L 21/027		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int.Cl ⁷ G03F 7/00 - 7/42, H01L 21/027		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 62-160444, A (三菱油化株式会社), 16. 7月. 1987 (16. 07. 87), 特許請求の範囲、第5頁~第6頁の合成例2及び5, 実施例 (ファミリーなし)	1-4
Y	J P, 6-67418, A (日本合成ゴム株式会社), 11. 3月. 1994 (11. 03. 94), 【特許請求の範囲】、【0028】、【0039】 - 【0042】 (ファミリーなし)	1-4
	J P, 8-129255, A (富士写真フイルム株式会社), 21. 5月. 1996 (21. 05. 96),	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	29. 02. 00	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 山 鹿 勇 次 郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3273

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	【特許請求の範囲】 , 【0056】 &US, 5629128, A&EP, 710886, A &DE, 69510888, E	1-4
Y	JP, 10-69077, A (信越化学工業株式会社) , 10. 3月. 1998 (10. 03. 98) , 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-4

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)